УДК 538.9

О ПРОБЛЕМЕ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИИ И ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ВИСМУТА И ТВЕРДОГО РАСТВОРА ВИСМУТ–СУРЬМА

© 2022 г. Е.В. Демидов*

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, 191186 Россия *e-mail: demidov_evg@mail.ru Поступила в редакцию 29.01.2022 г. После доработки 27.02.2022 г. Принята к публикации 27.02.2022 г.

Рассмотрены различные приближения для расчета подвижности и концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута и твердого раствора висмут—сурьма, ориентированных плоскостью (111) параллельно подложке, с учетом удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоэдс. На основе измеренных гальваномагнитных и термоэлектрических коэффициентов апробированы предложенные подходы для тонких пленок висмута на подложке из слюды. Обнаружены различия в скорости роста концентраций электронов и дырок при уменьшении толщины пленок висмута.

Ключевые слова: тонкие пленки, висмут, висмут—сурьма, явления переноса, концентрация носителей заряда, подвижность носителей заряда.

DOI: 10.31857/S1028096022090047

введение

На протяжении многих десятилетий кристаллы и низкоразмерные объекты висмута и его сплавов с сурьмой вызывают теоретический и практический интерес у исследователей. Этот интерес связан с особенностями кристаллической и энергетической структуры данного класса материалов, которые обуславливают уникальные электронные и термоэлектрические свойства [1–5]. Интерес к исследованию сплавов висмута возрос после обнаружения свойств топологического изолятора в кристаллах висмут–сурьма [6]. Также активно ведутся исследования влияния квантового размерного эффекта и других когерентных явлений на электронный транспорт в пленках висмута [7].

Изменение электронных свойств узкозонных полупроводников и полуметаллов в пленочном состоянии происходит вследствие изменения концентрации и подвижности носителей заряда по отношению к массивному монокристаллу. На их значения влияет множество факторов: температура, соотношение компонентов, толщина, структура, материал подложки, концентрация и тип легирующей примеси и т.д. Для экспериментального определения подвижности и концентрации носителей заряда в полуметаллах и узкозонных полупроводниках обычно используют их связь с коэффициентами переноса. Вследствие большой анизотропии поверхности Ферми необходим набор коэффициентов переноса, измеренных в различных кристаллографических направлениях [8].

Получение экспериментальных образцов тонких пленок с заданной кристаллографической ориентацией относительно плоскости подложки достаточно сложная задача и полностью к настоящему времени она не решена. Вследствие этого в случае тонких пленок коэффициенты переноса измеряют в ограниченном количестве кристаллографических направлений. Дополнительно возникают сложности с достижением необходимой точности измерения отдельных коэффициентов, например, теплопроводности [9]. Все это требует использования дополнительных приближений для расчета концентрации и подвижности носителей заряда.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки получены на установке фирмы "Ферри-Ватт" методом электронно-лучевого испаре-

ния в вакууме ~ 10^{-6} Па. Их толщину контролировали с помощью кварцевого измерителя непосредственно в процессе получения. Скорость осаждения висмута составляла 0.1 нм/с. Температура подложки 413 К, температура отжига 473 К, время отжига составляло 1 ч. Для получения тонких пленок брали висмут чистотой 99.999%. В качестве подложки использована слюда (мусковит) марки СОВ (толщина пластин 0.005–0.04 мм).

Контроль структуры пленок, а также дополнительный контроль их толщины осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (ACM) в сканирующем зондовом микроскопе Solver-P47 Рго фирмы NT-MDT по методикам, описанным в [10–14]. Погрешность определения размера кристаллитов и толщины пленок не превышала 10%.

Для исследования электрических свойств пленок висмута формировали контактные площадки термическим напылением меди или манганина. Удельное сопротивление, магнетосопротивление и коэффициент Холла исследовали по классической методике на постоянном токе в постоянном магнитном поле при стабилизации температуры в точке измерения. Термоэдс измеряли методом, исключающим внесение дополнительной деформации в систему пленка—подложка элементами измерительной ячейки, описанном в [15]. Погрешность измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла 10%, относительного магнетосопротивления — 5%.

Методы расчета подвижности и концентрации носителей заряда и используемые приближения

Для определения подвижности и концентрации носителей заряда в пленках висмута и твердого раствора висмут-сурьма обычно используют их связь с коэффициентами переноса. Наиболее часто тонкие пленки данных материалов ориентированы плоскостью (111) параллельно подложке [11, 16, 17]. В этом случае измеряемые в них удельное сопротивление (р), магнетосопротивление ($\Delta \rho / B^2$), коэффициент Холла (*R*) и термоэдс α соответствуют следующим компонентам тензоров коэффициентов переноса монокристалла типа висмута: ρ_{11} , $\rho_{11,33}$, $R_{12,3}$, α_{11} . Индексы указывают на обозначение осей в кристаллографической системе координат (ось 1 параллельна оси симметрии кристалла С2, ось 3 параллельна оси симметрии C_3 , а ось 2 перпендикулярна осям C_2 и C_3).

Коэффициенты переноса ρ_{11} , $\rho_{11,33}$, $R_{12,3}$ в слабом поперечном магнитном поле обычно выражаются через концентрацию электронов и дырок и компоненты подвижности носителей заряда в системах координат, связанных с осями сим-

метрии электронных и дырочного эллипсоидов $u_1^-, u_2^-, u_1^+ = u_2^+ = u^+$ [8] через следующие уравнения:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma_{11} = \frac{1}{2} |e| n(u_1^- + u_2^-) + |e| pu^+, \qquad (1)$$

$$R = R_{12,3} = \frac{1}{\sigma_{11}^2} \Big[B_n en u_1^- u_2^- - B_p e p (u^+)^2 \Big], \qquad (2)$$

$$\frac{\Delta \rho}{B^2} = \rho_{11,33} =$$

$$= -\rho_{11}^2 \left[C_p e p u^{+3} + \frac{1}{2} C_n e n u_1^- u_2^- (u_1^- + u_2^-) \right] - \sigma_{11} (R_{12,3})^2,$$
(3)

$$\alpha = \alpha_{11} = \frac{\frac{1}{2} \alpha^- n (u_1^- + u_2^-) + \alpha^+ p u^+}{\frac{1}{2} n (u_1^- + u_2^-) + p u^+},$$
(4)

где B_n , B_p — факторы Холла и C_n , C_p — факторы магнетосопротивления (в случае квадратичного закона дисперсии и времени релаксации, не зависящего от энергии, эти факторы равны единице, что в первом приближении справедливо для висмута и твердого раствора висмут—сурьма); e элементарный электрический заряд; n и p — концентрация электронов и дырок в пленке соответственно. В выражение для термоэдс помимо подвижности и концентрации входят парциальные термоэдс электронов (α^-) и дырок (α^+), которые изотропны [8].

Уравнения (2) и (3) справедливы только в слабом магнитном поле. Поэтому при использовании их в расчетах необходимо убедиться, что при измерении гальваномагнитных коэффициентов выполняется данное условие, критерием которого может служить независимость коэффициента Холла от величины магнитного поля.

Система уравнений (1)–(4) состоит из четырех уравнений и семи неизвестных: $n, p, u_1, u_2, u^+, \alpha^-$ и α^+ . В связи с этим при определении концентрации и подвижности необходимо использовать дополнительные приближения.

Расчет подвижности носителей заряда в пленке в приближении соответствия концентраций электронов и дырок концентрациям в массивном монокристалле

Наиболее простым является случай достаточно толстых и высокосовершенных пленок, когда концентрация носителей заряда соответствует концентрации в массивном монокристалле.

Тогда в случае нелегированного висмута или твердого раствора висмут–сурьма при n = p в результате решения системы уравнений (1)–(3)

можно получить аналитические выражения для расчета в пленке подвижности электронов

$$u_{1}^{-} = -\frac{-\sigma + u^{+}|e|n - \sqrt{\sigma^{2} - 2\sigma u^{+}|e|n + |e|nR\sigma^{2}}}{en},$$

$$u_{2}^{-} = -\frac{-\sigma + u^{+}|e|n + \sqrt{\sigma^{2} - 2\sigma u^{+}|e|n + |e|nR\sigma^{2}}}{en},$$
(5)

и дырок

$$u^{+} = \frac{1}{2}R\sigma - \frac{1}{2}\frac{\sqrt{5R^{2}\sigma^{2}e^{2}n^{2}} + 4|e|nR\sigma^{2} + 4e^{2}n^{2}\frac{\Delta\rho}{\rho_{0}B^{2}}}{|e|n}.(6)$$

При соответствии концентрации носителей заряда в пленке значениям массивного кристалла для расчета подвижности носителей заряда также можно использовать выражения (1) и (4).

В этом случае можно учесть, что для системы висмут-сурьма выполняется соотношение $u_2 \ll u_1$ [8]. Тогда в случае нелегированного висмута или твердого раствора висмут-сурьма при n = p в результате решения системы уравнений (1)-(4) можно получить аналитические выражения для

расчета u_1^- и u^+ :

$$u_{1}^{-} = \frac{2\sigma}{en} \frac{(\alpha - \alpha_{11}^{+})}{(\alpha_{11}^{-} - \alpha_{11}^{+})},$$
(7)

$$u^{+} = \frac{\sigma}{en} \frac{(\alpha_{11}^{-} - \alpha)}{(\alpha_{11}^{-} - \alpha_{11}^{+})}.$$
 (8)

При известных значениях n, α^+ , α^- из данных для массивного кристалла с помощью выражений (7)

и (8) можно рассчитать u_1^- и u^+ .

Преимуществом данного метода расчета является отсутствие необходимости магнитных полей при исследовании свойств, а также отсутствие необходимости использования магнетосопротивления. Недостатком является отсутствие данных об

 u_2^- , необходимость информации не только о концентрации носителей заряда, но и парциальной термоэдс массивного кристалла. К существенным недостаткам такого метода можно отнести техническую сложность надежного контроля градиента температуры вдоль пленки при измерении термоэдс. Одним из способов решения этой проблемы является измерение градиента температуры непосредственно на подложке пленки при измерении термоэдс [15].

При использовании параметров массивного кристалла для расчета подвижности необходимо помнить, что даже достаточно толстые пленки при температуре, отличной от температуры их формирования, находятся в состоянии плоскост-

ной деформации подложкой. Эта деформация вызвана несоответствием температурного коэффициента расширения материала пленки и подложки. В связи с этим указанные подходы можно использовать только в случае подложек с температурным коэффициентом расширения, не сильно отличающимся от материала пленки. Для получения более точных результатов даже в этом случае необходимо учитывать влияние данной деформации на n, α^+ , α^- .

В [18, 19] были проведены расчеты подвижности носителей заряда пленок висмута толщиной более 250 нм на слюде вышеописанными способами, установлены закономерности влияния толщины и размеров кристаллитов на подвижность электронов и дырок. Расчеты, выполненные разными способами для пленок с близкими толщинами и имеющих схожую структуру, различались не более чем на 15%.

Расчет концентрации и подвижности носителей заряда в пленке в предположении равенства концентраций электронов и дырок

При уменьшении толщины пленки условие независимости концентрации носителей заряда от толщины пленки может нарушаться, тогда предположение о соответствии концентрации носителей заряда в пленке и в массивном монокристалле будет некорректным, и описанные выше подходы становятся неприменимыми. Однако, несмотря на отличие концентрации носителей заряда в пленке от значения в массивном монокристалле, условие равенства концентраций электронов и дырок (n = p) может сохраняться аналогично массивному монокристаллу нелегированного висмута или твердого раствора висмут-сурьма. В этом случае для расчета концентрации и подвижности в пленке можно воспользоваться уравнениями (1)-(3) с дополнительным предположением о соотношении компонентов подвижности электронов.

При анализе явлений переноса в высокосовершенных массивных кристаллах висмута часто используют приближение изотропности времени релаксации. Однако в высокодефектных образцах более применимо приближение изотропной длины свободного пробега, поэтому в случае толщин пленок, много меньших длины свободного пробега электронов в массивном кристалле, возможно применение приближения изотропной длины свободного пробега электронов L в плоскости подложки, т.е. $L_1 = L_2$.

Оценим длину свободного пробега электронов в висмуте в плоскости (111) при 80 К в массивном

| Ось | $u, \mathbf{M}^2/\mathbf{B} \cdot \mathbf{c}$ | <i>Е</i> _F , мэВ | <i>m</i> * | <i>L</i> , мкм |
|-----|---|-----------------------------|-----------------------------|----------------|
| 1 | 75 | 14.4 | 0.006 <i>m</i> ₀ | 1.7 |
| 2 | 3.7 | 14.4 | 1.27 <i>m</i> ₀ | 1.2 |

Таблица 1. Энергия Ферми и составляющие тензора подвижности и эффективных масс электронов по главным осям поверхности Ферми монокристалла висмута при температуре 80 К

Примечание. *m*₀ – масса свободного электрона.

монокристалле, т.е. длину свободного пробега, обусловленную рассеянием на фононах:

$$L = \frac{1}{|e|} u \sqrt{2E_{\rm F} m^*},\tag{9}$$

где u — подвижность; $E_{\rm F}$ — энергия Ферми; m^* — эффективная масса. Для расчета были взяты данные [8] для температуры 80 К (табл. 1, последний столбец).

Таким образом, длины свободного пробега электронов в висмуте в плоскости (111), обусловленные рассеянием на фононах, при температуре 80 К составляют более 1 мкм. В связи с этим в случае преимущественно диффузного рассеяния носителей заряда поверхностью даже для пленок толщиной 300 нм можно использовать приближение изотропной длины свободного пробега.

Тогда для пленки $L_1 = L_2$ и, соответственно, для пленки висмута:

$$\frac{u_1^-}{u_2^-} = \sqrt{\frac{m_2^*}{m_1^*}} \approx 14.5.$$
(10)

На основе данных [20] об измерении коэффициента Холла в пленках висмута толщиной меньше 500 нм, легированных теллуром в концентрации 0.15 ат. %, при которой носителями заряда являются только электроны, при низких температурах получаются близкие к (10) значения соотношения подвижности электронов.

Таким образом, с помощью численного решения системы уравнений (1)—(3) с учетом выражения (10) можно рассчитать концентрацию и подвижность носителей заряда в пленках висмута. Аналогичный подход может быть применен к пленкам твердого раствора висмут—сурьма при использовании эффективных масс носителей заряда в пленках соответствующего состава в интервале температур, в котором применимо приближение изотропной длины свободного пробега в плоскости пленки. Данный подход апробирован на пленках висмута в [21, 22]. Использовали немного отличные соотношения подвижности электронов, но в результате в обеих работах получена повышенная концентрация носителей заряда в пленках висмута толщиной менее 300 нм и установлен существенный ее рост при уменьшении толщины пленок в случае толщин меньше 50 нм. В [22] проведен более детальный анализ изменения концентрации и подвижности носителей заряда при изменении размеров блоков и толщины пленок висмута в предположении равенства концентраций электронов и дырок. При анализе вкладов различных механизмов рассеяния в ограничение подвижности носителей заряда пленок в диапазоне толщин от 300 до 15 нм наблюдались отличия в случае пленок толщиной меньше и больше 25 нм, которым не могли найти объяснения. Поэтому в настоящей работе выдвинута гипотеза, что указанное несоответствие обусловлено некорректностью предположения равенства концентрации электронов и дырок для пленок висмута толщиной меньше 25 нм. С целью проверки данной гипотезы необходимо уйти от предположения равенства концентраций электронов и дырок при анализе явлений переноса.

Расчет концентрации и подвижности носителей заряда в пленке в случае нарушения равенства концентрации электронов и дырок

В случае достаточно тонких пленок, в которых реализуется размерное квантование или возрастает роль поверхностной электронной структуры, приближение равенства концентрации электронов и дырок может нарушаться, и описанный выше подход может быть неприменим.

В этом случае для расчета концентрации и подвижности носителей заряда можно использовать уравнения (1)—(4) и приближение (10), при этом необходима информация о парциальных термоэдс α^+ , α^- и их изменении относительно массивного монокристалла.

Парциальные термоэдс электронов и дырок в случае квадратичного закона дисперсии определяются следующим выражением:

$$\alpha^{\pm} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k}{e} \left(r^{\pm} + \frac{3}{2} \right) \left(\frac{kT}{E_{\rm F}^{\pm}} \right),\tag{11}$$

мкм

4.5

4.0

где r — параметр рассеяния, определяющий зависимость времени релаксации носителей заряда τ от энергии E:

$$\tau \sim \tau_0 \left(\frac{E}{kT}\right)^r.$$
 (12)

Например, при рассеянии на акустических фононах в массивном монокристалле висмута r = -1/2. В зависимости от механизмов рассеяния в полупроводниках параметр рассеяния принимает значения от -1/2 до 1/2. В двумерном случае параметр рассеяния отличается. Различия в параметрах рассеяния в трехмерном (r) и двумерном (r + 1/2) случаях возникают из-за разной энергетической зависимости плотности состояний [23].

Зависимость энергии Ферми от концентрации носителей заряда имеет следующий вид:

$$E_{\rm F} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}.$$
 (13)

Подставляя (13) в (11), получаем следующую зависимость парциальных термоэдс от концентрации носителей заряда при фиксированной температуре:

$$\begin{cases} \alpha^{-} \sim \frac{\left(r^{-} + \frac{3}{2}\right)}{n^{2/3}}, \\ \alpha^{+} \sim \frac{\left(r^{+} + \frac{3}{2}\right)}{p^{2/3}}. \end{cases}$$
(14)

Записав (14) для пленки и массивного кристалла и найдя их отношение, можно получить выражения для связи парциальных термоэдс пленки (α_{nn}^{\pm}), массивного кристалла (α_{macc}^{\pm}) и концентрации носителей заряда в них:

$$\begin{cases} \alpha_{\Pi\Pi}^{-} = \alpha_{Macc}^{-} \frac{\left(r_{\Pi\Pi}^{-} + \frac{3}{2}\right)}{\left(r_{Macc}^{-} + \frac{3}{2}\right)} \left(\frac{n_{Macc}}{n_{\Pi\Pi H}}\right)^{2/3}, \\ \alpha_{\Pi\Pi}^{+} = \alpha_{Macc}^{+} \frac{\left(r_{\Pi\Pi}^{+} + \frac{3}{2}\right)}{\left(r_{Macc}^{+} + \frac{3}{2}\right)} \left(\frac{p_{Macc}}{p_{\Pi\Pi H}}\right)^{2/3}. \end{cases}$$
(15)

При известных значениях $n_{\text{масс}}$, $p_{\text{масс}}$, $\alpha_{\text{масс}}^-$, $\alpha_{\text{масс}}^-$, $\alpha_{\text{масс}}^+$, $r_{\text{пл}}^{\pm}$ и $r_{\text{масс}}^{\pm}$, численно решая систему уравнений (1)—(4), (15) и дополнив ее выражением (10), полученным исходя из приближения изотропной длины свободного пробега, можно найти концентрации и подвижность носителей заряда в пленке даже в случае нарушения равенства концентрации электронов и дырок.

8-3.5 6.66 3.06 2.5 5 2.04 1.5 3 1 (2.02 0.5 1 0 4 3 мкм (б) MKM нм 49.00-45 40 35 30 25 20-15-2 10 5 0

(a)

ΗМ

9

Рис. 1. АСМ-изображения пленки висмута толщиной 27 нм: а – сразу после получения пленки, б – после травления в смеси азотной и уксусной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе получена серия пленок висмута толщиной h от 15 до 250 нм на подложке из слюды (мусковит), и измерены в них гальваномагнитные и термоэлектрические коэффициенты при температуре 80 К.

На рис. 1 представлено АСМ-изображение пленок висмута толщиной 15 нм. Размер кристаллитов *G* пленки более чем на порядок превышает ее толщину, и они ориентированы плоскостью (111) параллельно подложке. Аналогичную структуру имеют все полученные пленки висмута. В табл. 2 приведены значения гальваномагнитных и термоэлектрических коэффициентов, а также размеры кристаллитов полученных пленок.

| <i>h</i> , нм | <i>G</i> , мкм | ρ, 10 ^{−6} Ом · м | $(\Delta \rho / \rho) / B^2$, $T \pi^{-2}$ | <i>R</i> , м ³ /Кл | α, мкВ/К |
|---------------|----------------|----------------------------|---|-------------------------------|----------|
| 255 | 7 | 2.16 | 3.44 | 0.519 | -27.8 |
| 50 | 1.5 | 4.80 | 0.144 | 0.695 | 1.51 |
| 27 | 0.86 | 4.12 | 0.0447 | 0.322 | 1.48 |
| 25 | 1 | 5.50 | 0.0155 | 0.232 | 0.5 |
| 20 | 0.44 | 4.91 | 0.0105 | 0.148 | -2.0 |
| 15 | 0.4 | 3.35 | 0.00536 | 0.040 | -2.5 |

Таблица 2. Полученные экспериментально размеры кристаллитов *G* и коэффициенты переноса пленок висмута с различными толщинами *h* при температуре 80 К

Для численного решения системы уравнений (1)-(4), (10) и (15) с учетом измеренных значений коэффициентов переноса в тонких пленках и расчета концентраций и подвижностей носителей заряда были использованы данные для массивного висмута при 80 К: концентрация носителей заряда ($n_{\text{масс}} = 4.0 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$), парциальные термоэдс электронов и дырок ($\alpha_{\text{масс}}^- = -100 \text{ мкB/K}$, $\alpha^+_{\text{масс}} = 140 \text{ мкB/K}$), а также параметр рассеяния $r_{\rm macc} = -0.5$. Выбор этого значения обусловлен преимушественным рассеянием носителей заряда на акустических фононах в массивном висмуте при температуре 80 К [8]. При толщинах пленки меньше 27 нм согласованные для различных толщин результаты расчета концентрации и подвижности носителей заряда наблюдается только в случае $r_{\text{пленк}} = 0$ как для электронов, так и для дырок. Для более толстых пленок в случае электро-



Рис. 2. Зависимость параметра рассеяния электронов $r^{-}(1)$ и дырок $r^{+}(2)$ от обратной толщины пленок висмута. На вставке — зависимость обратного значения параметра рассеяния дырок от обратной толщины пленок висмута.

нов параметр рассеяния также равен нулю, а в случае дырок необходимо его постепенное уменьшение. Для пленки толщиной 250 нм оно составляло —0.3, что, по-видимому, обусловлено большей зеркальностью поверхности в случае дырок по сравнению с электронами. Значения параметров рассеяния носителей заряда представлены на рис. 2.

На рис. 3 приведены зависимости концентрации электронов и дырок от толщины пленки. Видно, что в случае пленок толщиной меньше 30 нм рост концентрации носителей заряда происходит с нарушением равенства концентрации электронов и дырок и более сильным ростом концентрации дырок по отношению к электронам.

Корректность полученных зависимостей концентраций носителей заряда от толщины пленок висмута можно проверить, используя полученные в расчетах значения подвижности и их изменения с толщиной. В случае независимости вкладов различных механизмов рассеяния в ограничение подвижности носителей заряда фононами



Рис. 3. Зависимость концентрации электронов и дырок от толщины пленок висмута.

 $1/u_{\phi o H}$, поверхностью $1/u_h$ и границами кристаллитов $1/u_G$ в соответствии с правилом Маттиссена можно записать:

$$\frac{1}{u_{\text{плен}}} = \frac{1}{u_{\text{фон}}} + a\frac{1}{h} + b\frac{1}{G},$$
 (16)

где $u = u_1^-, u_2^-$ или $u^+, a - коэффициент, характеризующий рассеяние носителей заряда поверхно$ стью, <math>b - коэффициент, характеризующий рассеяние носителей заряда границами кристаллитов.В [22] при исследовании пленок фиксированнойтолщины с различным средним размером кристаллита определено значение параметра*b*для электронов и дырок в случае соответствия границ кристаллитов разориентации блоков в плоскости (111).

Если концентрации носителей заряда зависит от толщины пленки, то рассеяние на фононах также становится функцией толщины пленки аналогично тому, как это происходит при росте концентрации носителей заряда в массивном висмуте вследствие повышения температуры или вследствие легирования [8]. В этом случае для электронов и дырок соответственно:

$$\bar{u_{\phi 0 H}} \sim \frac{1}{n}, \ u_{\phi 0 H}^{+} \sim \frac{1}{p}.$$
 (17)

Линейный вид зависимостей значений подвижности тонких пленок висмута в координатах 1/uот 1/h с учетом описанных дополнительных вкладов в рассеяния носителей заряда может являться критерием справедливости используемых подходов для расчета концентрации носителей заряда в тонких пленках.

На рис. 4 и 5 (заполненные символы) представлены полученные в рамках описанного расчета зависимости обратных значений подвижности электронов и дырок от обратной толщины пленок висмута. Пунктирной линией приведены зависимости, характерные для достаточно толстых пленок висмута на слюде. Видно, что в случае малых толщин полученные значения подвижности отклоняются от зависимости, характерной для толстых пленок. Однако, если исключить из обратных значений подвижности вклад рассеяния, обусловленного границами блоков, и использовать размеры кристаллитов в данных пленках и дополнительное рассеяние фононами, обусловленное ростом концентрации носителей заряда, то полученные обратные значения подвижности электронов (рис. 4, квадратные незаполненные символы) в большинстве случаев достаточно хорошо соответствуют линейным зависимостям. В случае дырок (рис. 5, треугольные незаполненные символы) учет описанных механизмов не дает полного согласия подвижности



Рис. 4. Зависимость обратных значений подвижности электронов по главным осям 1 (а) и 2 (б) поверхности Ферми монокристалла висмута от обратной толщины пленок висмута 1/h, полученных численным решением системы уравнений (1)—(4), (10), (15): заполненные символы — с использованием экспериментальных значений удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоэдс при температуре 80 К; пустые символы — для массивного висмута с исключением вклада в дополнительное рассеяние электронов поверхностью пленки, обусловленного границами блоков и дополнительной концентрацией электронов в пленке. Стрелками указаны соответствующие изменения обратных значений подвижности электронов.

пленок толщиной меньше 25 нм и более толстых пленок висмута. Оставшееся небольшое несоответствие, по-видимому, обусловлено формированием менее совершенных границ блоков в пленках толщиной менее 25 нм по сравнению с более толстыми аналогами. Вследствие более сильного подавления границами блоков подвижности дырок по сравнению с подвижностью электронов



Рис. 5. Зависимость обратных значений подвижности дырок от обратной толщины пленок висмута 1/*h*, полученных численным решением системы уравнений (1)–(4), (10), (15): заполненные символы – с использованием экспериментальных значений удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоЭДС при температуре 80 К; пустые символы – для массивного висмута с исключением вклада в дополнительное рассеяние дырок поверхностью пленки, обусловленного границами блоков и дополнительной концентрацией дырок в пленке. Стрелками указаны соответствующие изменения обратных значений подвижности дырок.

это изменение становится заметным именно в случае дырок.

Таким образом, анализ гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких пленок висмута на слюде при температуре 80 К указывает на возрастание концентрации носителей заряда при уменьшении толщины пленки и нарушение равенства концентрации электронов и дырок при толщинах меньше 30 нм. Повышенная концентрация дырок в приповерхностной области формирует нескомпенсированный положительный заряд вблизи поверхности.

Возможно, именно этим обусловлено меньшее рассеяние поверхностью дырок по сравнению с электронами, установленное ранее [4]. Вследствие кулоновского взаимодействия дырки непосредственно не взаимодействуют с поверхностью и не "чувствуют" ее шероховатость, в отличие от электронов.

выводы

Проведенный анализ различных подходов для расчета подвижности и концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута и твердых растворах висмут—сурьма с плоскостью (111), ориентированной параллельно плоскости подложки, с учетом экспериментально измеряемых коэффициентов переноса позволяет более рационально использовать конкретные приближения при анализе явлений переноса в тонких пленках полуметаллов и узкозонных полупроводников. На основе измеренных гальваномагнитных и термоэлектрических коэффициентов тонких пленок висмута на подложке из слюды обнаружены различия в скорости роста концентраций электронов и дырок при уменьшении толщины пленок висмута. Повышенная концентрация лырок в приповерхностной области и, соответственно, формирование вблизи поверхности некомпенсированного положительного заряда, возможно, является причиной меньшего рассеяния поверхностью дырок по сравнению с электронами, установленное ранее для тонких пленок висмута.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием научного оборудования междисциплинарного ресурсного центра коллективного пользования "Современные физикохимические методы формирования и исследования материалов для нужд промышленности, науки и образования" (РГПУ им. А.И. Герцена). при финансовой поддержке Министерства просвещения Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FSZN-2020-0026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lenoir B., Cassart M., Michenaud J.-P., Scherrer H., Scherrer S. // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. P. 89. http://doi.org./10.1016/0022-3697(95)00148-4
- Lu H.Y., Liu H.J., Pan L., Wen Y.W., Tan X.J., Shi J., Tang X.F. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 21234. http://doi.org./10.1021/jp108231j
- Singh S., Valencia-Jaime I., Pavlic O., Romero A.H. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 054108. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.054108
- 4. Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Климантов М.М. // Изв. Рос. гос. педагог. ун-та им. А.И. Герцена. 2010. Т. 122. С. 22.
- Hirahara T., Shirai T., Hajiri T., Matsunami M., Tanaka K., Kimura S., Hasegawa S., Kobayashi K. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. № 10. P. 106803. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.106803
- Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia Y., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. // Nature. 2008. V. 452. P. 970. https://doi.org/10.1038/nature06843
- Abdelbarey D., Koch J., Mamiyev Z., Tegenkamp C., Pfnür H. // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 115409. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.115409
- Грабов В.М. Энергетический спектр и механизмы релаксации носителей заряда в легированных кристаллах висмута, сурьмы и сплавов висмут–

сурьма: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб: РГПУ им. А.И. Герцена, 1998. 603 с.

- Давитадзе С.Т., Кравчун С.Н., Струков Б.А., Гольцман Б.М., Леманов В.В., Шульман С.Г. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. Вып. 7. С. 1299.
- 10. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В. А. // Термоэлектричество. 2009. Т. 1. С. 42.
- Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М., Матвеев Д.Ю., Слепнев С.В., Усынин Е.В., Христич Е.Е., Константинов Е.В. // Изв. Рос. гос. педагог. ун-та им. А.И. Герцена. 2009. Т. 95. С. 105.
- Демидов Е.В., Комаров В.А., Крушельницкий А.Н., Суслов А.В. // ФТП. 2017. Т. 51. С. 877. http://doi.org./10.21883/FTP.2017.07.44631.17
- Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1312.
- 14. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 800.
- Demidov E.V., Grabov V.M., Komarov V.A., Suslov A.V., Suslov M.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 857. P. 012006.

http://doi.org./10.1088/1742-6596/857/1/012006

16. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1219.

- Грабов В.М., Демидов Е.В., Иванова Е.К., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Крушельницкий А.Н., Старицын М.В. // Журн. технической физики. 2017. Т. 87. № 7. С. 1071.
- Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. Т. 2. С. 81.
- Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Климантов М.М. // Изв. Рос. гос. педагог. ун-та им. А.И. Герцена. 2010. Т. 122. С. 22.
- Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Матвеев Д.Ю., Николаева А.А., Маркушев Д., Константинов Е.В., Константинова Е.Е. // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 5. С. 648.
- Демидов Е.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Крушельницкий А.Н. // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 3. С. 452. http://doi.org./10.21883/FTT.2018.03.45543.07D
- Демидов Е.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Суслов А.В., Герега В.А., Крушельницкий А.Н. // ФТП. 2022. Т. 56. Вып. 2. С. 149. http://doi.org./10.21883/FTP.2022.02.51952.19
- 23. *Пшенай-Северин Д.А., Равич Ю.И. //* ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 8. С. 974.

On the Problem of Calculation the Concentration and Mobility of Charge Carriers in Thin Bismuth Films and a Bismuth–Antimony Solid Solution

E. V. Demidov*

Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia *e-mail: demidov_evg@mail.ru

Various approximations are considered for calculating the mobility and concentration of charge carriers in thin bismuth films and bismuth–antimony solid solution oriented by the (111) plane parallel to the substrate, taking into account the resistivity, magnetoresistance, Hall coefficient, and thermoelectric power. Based on the measured galvanomagnetic and thermoelectric coefficients, the proposed approaches for thin bismuth films on a mica substrate are tested. Differences in the rate of increase in the electron and hole concentrations with decreasing bismuth film thickness are found.

Keywords: thin films, bismuth, bismuth–antimony, transfer phenomena, charge carrier concentration, charge carrier mobility.